

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-165663

(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.Cl.

C07C 47/22  
B01J 23/88  
B01J 23/92  
B01J 27/057  
C07C 57/05  
// C07B 61/00

(21)Application number : 05-312267

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.12.1993

(72)Inventor : NOMURA KOZABURO  
NAGAOKA YOSHIHIKO  
NAGAI KOICHI

## (54) PRODUCTION OF UNSATURATED ALDEHYDE AND UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the deterioration in performances of a catalyst and obtain the subject compound useful as a raw material, etc., for polymers by mixing a specific catalyst deteriorated in the performances with molybdenum oxide and reusing the resultant mixture as a catalyst and oxidizing propylene, t- butanol, etc., in the vapor phase.

CONSTITUTION: This method for producing the objective compound is to mix a compound oxide catalyst, deteriorated in performances by reaction and expressed by the formula [A is Ni or Co; B is Mn, Zn, Ca, Mg, Sn or Pb; C is P, B, As, Te, W, Sb or Si; D is K, Rb, Cs or Tl; (a) is 12; (b), (c), (d), (e) and (f) are each a positive number of  $\leq 10$ ; (g) is a positive number of  $\leq 2$ ; (x) is a constant determined by the oxidation states of the respective elements] with molybdenum oxide inert to the reaction, use the resultant mixture as a catalyst and catalytically oxidize propylene, isobutylene or t-butanol with molecular oxygen in the vapor phase.

M o a B i s P e c A d B e C f D g O x

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3267019

[Date of registration]

11.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-165663

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 47/22	A	9049-4H		
	J	9049-4H		
B 0 1 J 23/88	X			
23/92	X			
27/057	X			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-312267

(22) 出願日 平成5年(1993)12月13日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 野村 好三郎

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 長岡 義彦

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 永井 功一

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造法

(57) 【要約】

【目的】 プロピレン、イソブチレンまたはターシャリーブタノールを分子状酸素で気相接触酸化し、相当する不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を製造する方法において、劣化した触媒を再使用方法を提供することを目的とする。

【構成】 Mo-Bi系複合酸化物触媒を用いてプロピレン、イソブチレンまたはターシャリーブタノールを分子状酸素で気相接触酸化し、相当する不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を製造する方法において、反応により性能の劣化した触媒を反応に実質的に不活性な酸化モリブデンと混合して触媒として再使用方法を特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{Fe}_c\text{Ad}_d\text{Be}_e\text{C}_f\text{D}_g\text{O}_x$

(式中、Mo、Bi、Feはそれぞれモリブデン、ビスマス及び鉄を表し、Aはニッケル及び／又はコバルトを表し、Bはマンガン、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、スズ及び鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Cはリン、ホウ素、ヒ素、テルル、タングステン、アンチモン及びケイ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Dはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $a=12$ としたとき、 $0 < b \leq 10$ 、 $0 < c \leq 10$ 、 $1 \leq d \leq 10$ 、 $0 \leq e \leq 10$ 、 $0 \leq f \leq 10$ 、 $0 < g \leq 2$ であり、xは各元素の酸化状態により定まる値である)で示される複合酸化物触媒を用い、固定床多管式反応器にてプロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールを分子状酸素で気相接触酸化して相当する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する方法において、反応により性能の劣化した触媒を反応に実質的に不活性な酸化モリブデンと混合して触媒として再使用することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造法。

【請求項2】 劣化した触媒の成形体を粉砕し、反応に実質的に不活性な酸化モリブデン粉末を混合し、再成形して用いる請求項1記載の方法。

【請求項3】 劣化した触媒の成形体と反応に実質的に不活性な酸化モリブデンを含む成型体とを混合して用いる請求項1記載の方法。

【請求項4】 反応に実質的に不活性な酸化モリブデンの混合量が劣化した触媒の3～20重量%である請求項2記載の方法。

【請求項5】 反応に実質的に不活性な酸化モリブデンの混合量が劣化した触媒の5～40体積%である請求項4記載の方法。

【請求項6】 反応ガス入り口側の5～50%の劣化した触媒を反応に実質的に不活性な酸化モリブデンと混合して用いる請求項1、請求項2又は請求項3記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールを分子状酸素で気相接触酸化し、相当する不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を製造する方法に関する。詳しくは反応によって劣化した触媒の再使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】いわゆるモリブデン-ビスマス系複合酸化物触媒を用いた気相接触酸化によるプロピレンからのアクロレイン及びアクリル酸の製造、イソブチレンからのメタクロレイン及びメタクリル酸の製造、またアンモ

酸化によるアクリロニトリル、メタクリロニトリルの製造技術はよく知られているところである。しかし、本系触媒は長期に反応を継続すると、時間経過と共に触媒の劣化により反応活性、選択性が低下するという問題点を有する。

【0003】この触媒の劣化速度を抑制し寿命を延長する方法に関する提案はいくつかなされているが完全ではなく、遅かれ早かれ触媒の取り替えが必要となる。そこで性能の劣化した触媒を再生使用する方法がいくつか提案されている。

【0004】例えば、特開昭55-67335号には、劣化した触媒を不活性ガス雰囲気中500乃至800℃の温度で熱処理する方法が、また特開昭57-56044号には、劣化した触媒を還元性ガス雰囲気中で200乃至700℃の温度で熱処理し、更に分子状酸素含有ガス雰囲気中で550乃至700℃の温度で焼成する方法が開示されている。これらはいずれもプロピレンのアンモ酸化に用いられる触媒の実施例しか開示がなく、プロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールの部分酸化に使用する触媒はこのような高温で焼成するとシタリングを起こし易く、活性が低下するという欠点を有する。

【0005】プロピレン又はイソブチレンの部分酸化に用いられる触媒については、特開昭61-33234号には実質的に空気からなる雰囲気中で380℃～540℃の温度で熱処理する方法が、また特開昭63-137755号には分子状酸素と水蒸気を含有する酸化性ガス流通下300℃～500℃の温度で熱処理する方法が示されている。さらに特開平5-184945号には、劣化した触媒を反応管から抜き出して再生する際に、反応ガス入り口部分の2～10重量%を除去した残りを分子状酸素含有ガス雰囲気中300～500℃の温度で熱処理する方法が開示されている。

【0006】以上のような熱処理による再生法は、還元状態の金属イオンを再酸化する効果又はモリブデンなどの成分の揮散によって変化した触媒表面組成を固体内部からの拡散によって修復する効果によると説明されているが、これによる再生の効果は十分ではなく、特開平5-184945号にも示されているようにガス入り口部分のように劣化の程度の大きい部分は完全に再生することはできず、また何回も繰り返し再生することは不可能である。

【0007】触媒の劣化原因の一つがモリブデンの揮散によるものであることは以前から良く知られており、劣化触媒の再生方法としてモリブデンを何らかの方法で補充する方法が提案されている。特開昭50-49201号には流動床反応器中で、触媒をモリブデンを含み本質的に不活性な担体からなる流動床粒子と接触する再生方法が示されている。また特開昭52-131989号には劣化した触媒を少なくともモリブデンおよびビスマス

の溶液で含浸後、カ焼することにより再生する方法が、また特開昭57-56044号には劣化触媒にモリブデン化合物を添加した後、還元性雰囲気および酸化性雰囲気中で熱処理することによる再生方法が示されている。

【0008】しかしながら、これらはいずれも具体的な実施例は高温で使用するプロピレンのアンモ酸化触媒の再生に関するものであり、固定床で行われるプロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールの部分酸化に用いられる触媒の具体的な再生方法を示しておらず、開示されている処理方法では酸化モリブデンが活性を有しており、再生が不充分であるか、複合酸化物触媒がシタリングを起こし、活性が低下してしまう。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、プロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールを固定床多管式反応器を用いて分子状酸素で気相接触酸化し、相当する不飽和アルデヒド及び不飽和酸を製造する際に用いられるモリブデン、ビスマス、鉄などを含む複合酸化物系触媒の性能が劣化した触媒を再使用方法を提示することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、本反応に実質的に不活性な酸化モリブデンを劣化した触媒と混合して再使用することにより、新品触媒を使用した時と同等の成績が得られることを見出し、本発明に至った。

【0011】すなわち本発明は、一般式  $\text{Mo a Bi b Fe c Ad Be Cf Dg Ox}$

(式中、Mo、Bi、Feはそれぞれモリブデン、ビスマス及び鉄を表し、Aはニッケル及び/又はコバルトを表し、Bはマンガン、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、スズ及び鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Cはリン、ホウ素、ヒ素、テルル、タングステン、アンチモン及びケイ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Dはカリウム、ルビジウム、セシウム及びバリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $a=12$ としたとき、 $0 < b \leq 10$ 、 $0 < c \leq 10$ 、 $1 \leq d \leq 10$ 、 $0 \leq e \leq 10$ 、 $0 \leq f \leq 10$ 、 $0 < g \leq 2$ であり、xは各元素の酸化状態により定まる値である)で示される複合酸化物触媒を用い、固定床多管式反応器にてプロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールを分子状酸素で気相接触酸化して相当する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する方法において、反応により性能の劣化した触媒を反応に実質的に不活性な酸化モリブデンと混合して触媒として再使用することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造法である。

【0012】本発明において、対象とする触媒は固定床多管式反応器にてプロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールを分子状酸素で気相接触酸化して相当

する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する際に用いる複合酸化物触媒であり、組成は公知である

(特公昭47-32044号、特公昭47-42241号等)。この触媒は長期に反応を継続すると、時間経過と共に触媒の劣化により反応活性、選択性が低下する。

本発明においては、劣化した触媒を反応管から一旦抜き出し、反応に実質的に不活性な酸化モリブデンと混合し、反応管に充填し、再使用する。

【0013】反応に実質的に不活性な酸化モリブデンは、例えば市販のモリブデン酸アンモニウムを空気中で $550^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ で熱処理することにより得られる。熱処理温度がこれより低温であると、得られる酸化モリブデンにはオレフィンの完全酸化活性があり、これを触媒と混合して用いた場合、反応の選択性を悪くする。また市販の三酸化モリブデンの中から反応に不活性なものを選ぶこともできる。なお、従来の劣化した触媒にモリブデンを含む溶液を含浸する方法では、酸化モリブデンを反応に不活性なものにするために、最終的に空気中、 $550^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で焼成することが必要であり、そうすると本反応に使用する触媒の場合には反応活性が劣化した触媒よりさらに低下してしまう。

【0014】反応に実質的に不活性な酸化モリブデンと劣化した触媒を混合して触媒として再使用方法の一つは、反応管から抜きだした劣化した触媒を粉砕し、反応に実質的に不活性な酸化モリブデンの粉末を混合し、打錠成型、押出し成型又は担持成型し、成形した触媒を反応管に充填する方法である。成型した触媒は必ずしも焼成する必要はないが、成型助材として水や有機物を用いる場合は、元の新触媒の焼成温度である $400^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で空気中または不活性ガス中で焼成することが好ましい。

【0015】もう一つの方法は、反応に実質的に不活性な酸化モリブデンを単独又はシリカなどの不活性な担体と共に、打錠、押出し、含浸等の方法で成形し、この成形体を一旦反応管から抜き出した劣化した触媒の成形体と混合し、再充填する方法である。

【0016】劣化した触媒と混合する反応に実質的に不活性な酸化モリブデンの量は特に限定されるものではないが、不活性な酸化モリブデンの粉末を混合して再成形する場合には、通常、劣化した触媒に対して約3~20重量%、成形体を混合する場合には形状にもよるが、通常、劣化した触媒に対して約5~40体積%用いられる。

【0017】固定床多管式反応管を用いる本反応では、触媒の劣化は全層で均一ではなく、反応ガス入り口側がより大きく、中間部、出口側では比較的健全であることが知られている。ところが反応の大部分は入り口側で進行するためこの部分の劣化が全体の反応成績を支配する。触媒が劣化する主な部分は反応ガス入り口側より約5~50%の部分であり、従って、この部分のみを抜き

出して反応に実質的に不活性な酸化モリブデンと混合し、再充填することもできる。むしろ比較的健全な部分を用いて行うこともできる。このとき共存する酸化モリブデンによる触媒の希釈効果により入り口部の発熱を抑えることで過度の酸化を抑え、選択性の向上又は単位触媒当たりの生産性の向上の効果も得られることになる。

【0018】本発明において、劣化した触媒に反応に実質的に不活性な酸化モリブデンを混合して再使用するだけで新触媒と同等の成績が得られる理由は明確ではないが、劣化した触媒と混合した酸化モリブデンが気相を通じて、モリブデンの一部が揮散してモリブデンの不足している劣化した触媒の表面に到達して触媒に補給されるためではないかと推考される。

【0019】本発明においては、混合した反応に実質的に不活性な酸化モリブデンが残っている限り定常的なモリブデンの補給効果のために、元の触媒に比べて性能の劣化速度が抑制される。

【0020】

【発明の効果】劣化した触媒と反応に実質的に不活性な酸化モリブデンを混合して用いることによって、新触媒を使用した場合と同等の反応成績が得られると共に、新触媒に比べて性能の劣化速度が抑制され、長期の使用が可能となる。

【0021】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本明細書における反応率(%)、収率(%)は、次の如く定義する。

反応率(%) = (反応したオレフィンのモル数 / 供給したオレフィンのモル数) × 100

選択率(%) = (生成物のモル数 / 反応オレフィンのモル数) × 100

収率(%) = (生成物のモル数 / 供給したオレフィンのモル数) × 100

【0022】実施例1

【新触媒の調製】モリブデン酸アンモニウム〔(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>・4H<sub>2</sub>O〕144kgを温水470リットルに溶解し、さらに20%シリカゾル(SiO<sub>2</sub>)20.4kgを加えた(これをA液とする)。硝酸コバルト〔Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O〕138.5kgおよび硝酸第二鉄〔Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O〕55kgおよび硝酸セシウム(CsNO<sub>3</sub>)0.66kgを温水250リットルに溶解した(これをB液とする)。純水40リットルに60%硝酸9.4kgを加え、硝酸ビスマス〔Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>O〕33kgを溶解した(これをC液とする)。次にB液とC液を混合した。A液を攪拌しながら、B液とC液の混合液を添加し、スラリーを得る。これを濃縮乾燥後、空気流通下200~250℃で塩分解した。その後粉碎し、外径5mmφ、内径2mmφ、高さ5mmHの円筒状に打錠成形し、空气中、470℃で6時間焼成して触媒とし

た。酸素原子を除く触媒組成は、Mo<sub>1.2</sub>Bi<sub>1</sub>Fe<sub>2</sub>Co<sub>0.05</sub>Si<sub>1</sub>である。

【0023】この新触媒10mlを内径18mmφのガラス製反応管に充填し、プロピレン：空気：スチーム=1：7.5：3のモル比からなる原料ガスを、SV=1100/h(標準状態)となる流速で導入し反応を行った。反応圧力は2.0気圧である。反応温度320℃にて反応成績は、プロピレン反応率=97.5%、アクリレンとアクリル酸の全収率=90.4%であった。

【0024】この新触媒をアクリル酸製造工場の反応器に充填して3年間運転後、一部の反応管の触媒を3分割して抜きだした。ガス入り口側の触媒の反応成績を同様にして評価したところ、反応率=96.8%、収率=87.3%であり、収率の低下が大きかった。中央部、出口部の触媒は新触媒の反応成績とほとんど変わらなかった。

【0025】ガス入り口側の劣化した触媒を劣化触媒Aとする。劣化触媒Aを粉碎した粉末100部に対し、モリブデン酸アンモニウム〔(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>・4H<sub>2</sub>O〕を空气中、630℃で6時間焼成して得た三酸化モリブデン10部を混合し、5mmφ×2mmφ×5mmHの円筒状に打錠成形し、460℃で3時間焼成した。

【0026】この触媒の反応成績を同様にして評価したところ、反応率=97.0%、収率=90.3%であり新触媒と同等であった。

【0027】実施例2

劣化触媒Aを粉碎した粉末100部に対し、プロピレンの酸化反応試験で不活性であることを確認した市販の三酸化モリブデン粉末6部、およびセラミックファイバー4部を混合し、水とメチルセルロースを加え、外径5mm、内径2mm、長さ約6mmに押し出し成型し、空气中、460℃で3時間焼成した。

【0028】この触媒の反応成績を実施例1と同様にして評価したところ、反応率=97.2%、収率=90.4%であり新触媒と同等であった。

【0029】比較例1

劣化触媒Aをそのまま電気炉にて空気雰囲気中460℃で6時間焼成した。この触媒の反応成績を実施例1と同様にして評価したところ、反応率96.5%、収率=88.7%であり一部再生されるが十分でない。

【0030】実施例3

実施例1の新触媒を充填して単管試験を行った。内径30mmの炭素鋼製反応管のガス出口部2.8mにこの触媒をそのまま充填し、さらに入り口側1.2mの部分にはこの触媒70体積%と外径6.2mmの磁性ラシヒリング30体積%とを混合したものを充填し、プロピレン：空気：スチーム=1：7.5：3のモル比からなる原料ガスを、SV=1000/h(標準状態)となるように導入し反応を行った。ガス入り口圧力は1.1kg

7 /cm<sup>2</sup> Gであり、熱媒温度は310℃とした。反応開始後7日後の反応成績を分析したところ、プロピレン反応率97.7%、アクロレイン収率83.5%、アクリル酸収率8.3%であった。

【0031】反応ガス組成、SVについてはほぼこの反応条件を保ちながら、反応率は97.5%から98.0%になるように熱媒温度を操作しながら運転を継続したところ、650日後の反応成績は熱媒温度322℃で、プロピレン反応率97.6%、アクロレイン収率80.2%、アクリル酸収率8.8%であった。

【0032】この時点で反応を停止し、ガス入り口側希釈層1.2mの部分抜きだした。ラシヒリングと触媒を篩い分けした。この触媒65体積%と、別途市販の三酸化モリブデンを外径6mm、内径2.5mm、高さ6mmに打錠成型し、空气中、600℃で焼成して得た成型体35体積%とを混合したものを先に抜き出した部分1.2mに再度充填した。こうして反応を再開し、2日後の反応成績を見たところ、熱媒温度313℃で、プロピレン反応率97.6%、アクロレイン収率82.2%、アクリル酸収率8.6%であったが、さらにこのまま反応を継続すると、21日後には、熱媒温度316℃で、プロピレン反応率97.8%、アクロレイン収率83.8%、アクリル酸収率8.1%と新触媒と同等の収率を示した。さらに反応を継続し、再充填してから260日後の反応成績は、熱媒温度323℃で、プロピレン反応率97.6%、アクロレイン収率83.6%、アクリル酸収率8.2%とほとんど収率低下を起していない。

#### 【0033】実施例4

〔新触媒調製〕実施例1に準じた調製法で、酸素原子を除く組成がMo<sub>0.2</sub>Bi<sub>1.4</sub>Fe<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Tl<sub>0.3</sub>P<sub>0.4</sub>Si<sub>1.3</sub>の触媒を調製した。ただしNi原料には硝酸ニッケルNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Tl原料には硝酸タリウムTlNO<sub>3</sub>、P原料にはリン酸H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を用い、塩分解、粉碎後の粉体をα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5mmφボール)に担持成型(担持率30重量%)して、空气中、550℃で6時間焼成して触媒とした。

【0034】この新触媒12mlを内径18mmφのガラス反応管に充填した。反応温度420℃で、イソブチレン：空気：スチーム=1：20：8のモル比で、SV=1500/Hの反応条件で加速寿命試験を行った。

【0035】その結果は、5日後の反応成績は、イソブチレン反応率93.2%、メタクロレインとメタクリル

酸の選択率79.3%であったものが、200日後には、反応率94.0%、選択率70.2%になった。

【0036】この劣化した触媒を一旦反応管から取り出し、実施例3で用いた反応に不活性な三酸化モリブデン成型体を粉碎して10~16メッシュに揃えたものを3ml混合し、再度反応管に充填した。同じ条件で運転を再開し反応成績を見たところ、2日後には、反応率93.5%、選択率75.6%であったが、10日後には反応率93.0%、選択率79.1%であり、新触媒と同等の成績を示した。

#### 【0037】比較例2

50℃のイオン交換水200mlにモリブデン酸アンモニウム[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>・4H<sub>2</sub>O]123gを溶解した水溶液を、劣化触媒A1000gに含浸、乾燥し、更に空气中350℃で6時間焼成した。劣化触媒に対するMoO<sub>3</sub>の量は10重量%である。この触媒の反応成績を実施例1と同様にして評価したところ、反応率97.3%、収率88.4%であった。一部再生されるが、十分ではない。

#### 【0038】比較例3

比較例2と同様にし、焼成温度のみを550℃とした。この触媒の反応成績を実施例1と同様にして評価したところ、反応率63.5%、収率59.7%であった。反応活性は大巾に低下している。

#### 【0039】参考例1

モリブデン酸アンモニウム[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>・4H<sub>2</sub>O]を空气中、350℃で3時間焼成してMoO<sub>3</sub>を得た。若干の水分とステアリン酸1.5%を混合して、5mmφ×2mmφ×5mmHの円筒状に打錠成型し、630℃で6時間空气中で焼成した。これを内径18φの反応管に10ml充填し、反応温度360~420℃でプロピレン：空気：スチーム=1：7.5：3のモル比で空筒速度SV=1100/Hの条件で反応を行った。その結果、いずれもプロピレン反応率は、0.5未満で実質上反応していないことが認められた。

#### 【0040】参考例2

参考例1と同様にMoO<sub>3</sub>を調製し、最終焼成のみを500℃で6時間行ったMoO<sub>3</sub>を使用して参考例1と同じ実験を行った。その結果を表1に示す。不活性なMoO<sub>3</sub>をつくるためには、500℃の焼成では不完全である。

#### 【0041】

【表1】

No.	反応温度 (℃)	プロピレン の反応率 (%)	アクロレイン及 びアクリル酸の 選択率 (%)
1	360	14	21
2	380	21	18
3	400	35	17
4	420	55	12

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 07 C 57/05  
// C 07 B 61/00

識別記号  
3 0 0

庁内整理番号  
9356-4H

F I

技術表示箇所